G-columnを上手に使うために

G-column 分析技術講習会テキスト

G-columnを上手に使うために

目次

1. G-column の概要

1.1	特徴	1
1.2	仕様と構成	1
1.3	種類	2
1.4	パックドカラム・キャピラリーカラムとの比較	2
1.5	耐久性	5

2. G-column の接続

2.1	G-column の組立	6
2.2	ガスクロマトグラフへの接続	6

3. G-column の選択

3.1	液相の選択	10
3.2	長さの選択	12
3.3	膜厚の選択	14

4. G-column での分析

4.1	キャリアーガスの選択	18
4.2	キャリアーガス流量の設定と測定	19
4.3	注入量	20
4.4	カラム温度	20
4.5	コンディショニング	21
4.6	保管	22

5. G-column 使用上の注意

5.1	カラム別の注意	23
5.2	トラブル対策	23

1. G-column の概要

1.1 特徴

G-column は内径 1.2mm のパイレックスガラスの内面に液相を化学結合させたガスクロマトグラフ用カラムです。キャピラリーカラムと同じ中空構造を持ちながら大口径なので、従来のパックドカラムやキャピラリーカラムにないユニークな特徴を持ちます。

キャリアーガスはパックドカラムと同様に 20mL/min 程度を流すことができ、従来のパックドカラム用ガスクロマトグラフを特別な改造することなく取り付けることができます。しかも最長 40m と長いため、パックドカラムに比較してはるかに理論段数が高く、高分離の分析ができます。

キャピラリーカラムでは困難なガス分析や大量試料注入は G-column の得意な分析で、高精度の定量分析が可能です。またキャピラリーカラム専用ガスクロマトグラフにも簡単に取り付けることができます。

化学結合した液相により使用温度範囲が広く高温使用時でもブリーディングが少ないので、ECD や GC/MS でも安定して分析できます。不活性化処理されたカラム内面と化学結合型の液相は長期間安定、k 値のバラつきも少なく、アルコール、酸、アミン等の吸着もないので、多くの化合物を同一カラムで分析することができます。

1.2 仕様と構成

（1）仕様（図 1-1）

内径　1.2mm
外径　1.6mm
長さ　40m、20m、10m
液相　化学結合型
材質　パイレックスガラス

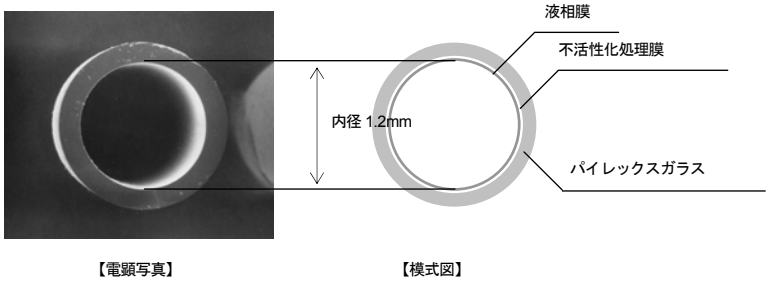


図 1-1　G-column 断面

（2）構成

カラム本体とリードキャピラリー（ポリイミド樹脂コートキャピラリー）との接続部にはステンレス製ジョイント及びグラファイトフェラルを使用、リードキャピラリーを介してガスクロマトグラフに接続します（図-1-2）。

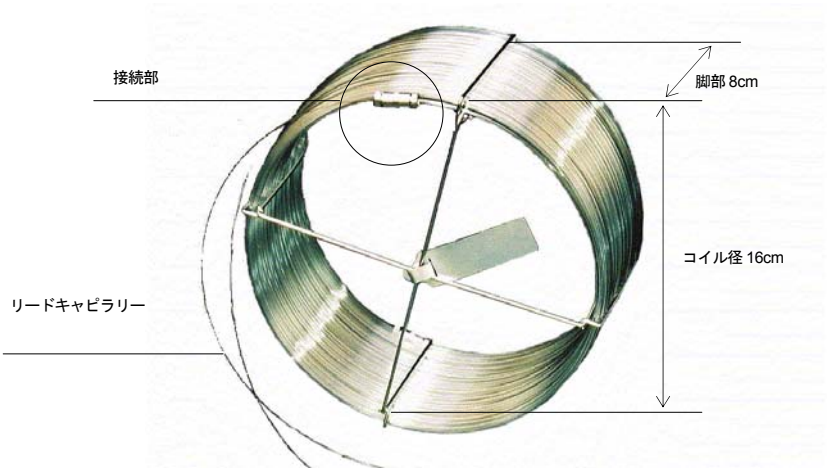


図 1-2　G-column 全体写真（標準仕様 40m）

1.3 種類

G-column には 7 種類の液相があり、それぞれ膜厚を選択することができます。無極性から強極性、吸着型を揃えており、一般的な有機溶媒から異性体分析に至るまで様々な分析が出来ます（表 1-1）。

表 1-1　G-column の種類

種類	組成（相当品）	膜厚※1（μm）	極性	Max Temp.（Prog）※2	用途
G-100	Methyl Silicone（SE-30、OV-1、OV-101、SP-2100）	0.5～5	無	280（320）	一般分析
G-205	5% Phenyl Methyl Silicone（SE-52、SE-54）	0.1～5	微	310（340）	一般分析
G-230	30% Phenyl Methyl Silicone（OV-61、DC-550）	0.5～2	低	300（300）	薬品、農薬等の微極性化合物
G-250	50% Phenyl Methyl Silicone（OV-17）	0.5、1	中	300（300）	薬品、農薬、ステロイド
G-300	Polyethylene-Glycol（PEG-20M）	0.5～2	強	220（220）	極性化合物
G-450	50% Trifluoropropyl Methyl Silicone（DC-QF-1）	1	中	230（250）	シスートランス異性体分析
G-950	ポリスチレン系ポーラスポリマー（Porapak Q）※3	25	―	200（230）	低沸点化合物、ガス分析

※1　カラム長さは各種 40m、20m。10m は G-100、G-205 の膜厚 1μm のみ
※2　「Max Temp.」は恒温分析の最高使用温度、「Prog（Program Temp.）」は昇温分析の最高使用温度です。Program Temp ではすぐに液相が熱分解することはありませんが、長い時間この温度にすることはできません。
※3　ポーラスポリマーの他に液相のベースにシリコンを使用、通常のポラパックと若干異なります。

1.4 パックドカラム、キャピラリーカラムとの比較

代表的な仕様のパックドカラム及びキャピラリーカラムと比較しました（表 1-2）。

表 1-2　パックドカラム、キャピラリーカラムとの比較

種類 / 項目	G-column 40m		パックドカラム 2m		キャピラリーカラム			
					ワイドボア 30m		キャピラリー 25m	
内径（mm）	1.2	―	2～4	―	0.53	―	0.25	―
内径の断面比	100	―	280	―	20	―	4	―
流量設定範囲（mL/min）	10～40	―	20～40	―	5～20	―	0.5～2	―
理論段数（分離能）	20000	○	3000	×	10000	○	80000	◎
液相の固定方式	化学結合	○	コーティング	×	化学結合	○	化学結合	○
液相の種類	少ない	○	多い	×	少ない	○	少ない	○
ブリーディング性	少ない	○	多い	×	少ない	○	少ない	○
試料負荷容量（注入量）	大	○	大	○	中	△	中	△
再現性（定量性）	高	○	中	△	中	△	中	△
熱分解性化合物の分析	最適	◎	可能	○	可能	○	注入口で分解	×
吸着性化合物の分析	良	○	担体に吸着	×	良	○	注入口に吸着	△
ガス分析	最適	◎	可能	○	やや困難	△	困難	×
専用 GC の必要性	不要	○	不要	○	不要	○	必要	×
GC/MS での使用	セパレータ必要	△	セパレータ必要	△	セパレータ必要	△	可	○

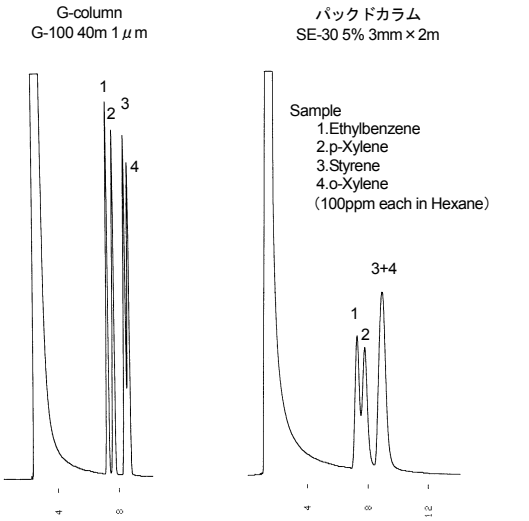
（1）パックドカラムとの比較

G-column とパックドカラムの大きな違いは理論段数と吸着性です。パックドカラムは長さ 2m で約 3000 段の理論段数であるのに対して、G-column は長さ 40m で約 20000 段あります。これは G-column がキャピラリーカラムと同じ中空構造なので、カラムを長くできるからです。

図 1-3 は Ethylbenzene と p-Xylene、Styrene 及び o-Xylene の分離を比較したものです。クロマトグラムを比較しても明らかに G-column は分離能が高いことがわかります。

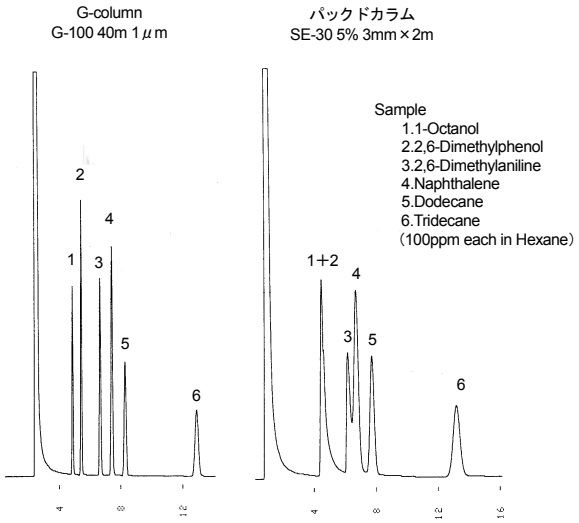
またパックドカラムではアルコールやアニリンなどの極性物質が担体に吸着するためピークのテーリングが見られますが、G-column は吸着することなく対称性の良いシャープなピークが得られます（図 1-4）。

パックドカラムが担体に吸着するために誘導体化をして分析する場合でも、低吸着性である G-column では前処理なしで分析できることもあります。



【Analytical condition】
Column G-100 40m 1μm SE-30 5% 3mm×2m
Column Temp. 60℃
Flow He 20mL/min
Inj.vol. 1μL

図 1-3 パックドカラムとの比較①



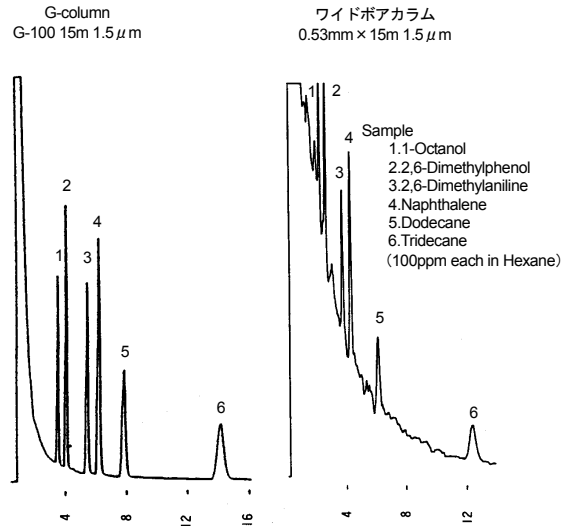
【Analytical condition】
Column G-100 40m 1μm SE-30 5% 3mm×2m
Column Temp. 120℃
Flow He 20mL/min
Inj.vol. 1μL

図 1-4 パックドカラムとの比較②

（2）キャピラリーカラム（ワイドボア）との比較

内径 0.1～0.32mm のキャピラリーカラムは内径が小さく試料を大量に注入することができないのでスプリット法により試料の一部をカラムに導入するのが一般です。内径 0.5mm 程度をワイドボアカラムと分類しますが、ワイドボアカラムはキャピラリーカラムより内径が大きく、大量に試料注入ができるとされています。

図 1-5 でワイドボアカラムと G-column を同一の分析条件で 5μL の試料を注入したときのクロマトグラムを比較しました。ワイドボアカラムでは溶媒ピークが大きくテーリングし、各成分がピークの肩に乗ってしまい定量ができません。G-column は溶媒ピークの切れが良く各成分もシャープなピークとして得られます。これは G-column が内径 1.2mm の大口径でワイドボアカラムの約 5 倍のカラ



【Analytical condition】
Column G-100 15m 1.5μm 0.53mm×15m 1.5μm
Column Temp. 100℃（G-column） 80℃（ワイドボアカラム）
Flow He 20mL/min
Inj.vol. 5μL
＊Tridecane の k 値が同じになるようにカラム温度を設定

図 1-5 ワイドボアカラムとの比較

ム断面積があり 20mL/min 程度のキャリアーガスを流すことができるため、注入された試料は注入口に滞ることなく短時間でカラム内に導入されるからです。

内径が変わると液相量も変わります。同じ膜厚では内径が大きいほど液相量は多くなり、試料負荷量は大きくなります。試料負荷量を超えると、理論段数は急激に低下し保持時間は増加します。このときピークは歪み、対称性が失われます。一般に 10%低下した時点をカラムの最大試料負荷量となり、それ以上を過負荷としています。

図 1-6 は Naphthalene を 50ng/μL 注入したときの理論段数と保持時間を 100%として各濃度での変化率を示しました。理論段数や保持時間の変化が少ない G-column はワイドボアカラムより試料負荷量が大きいことがわかります。

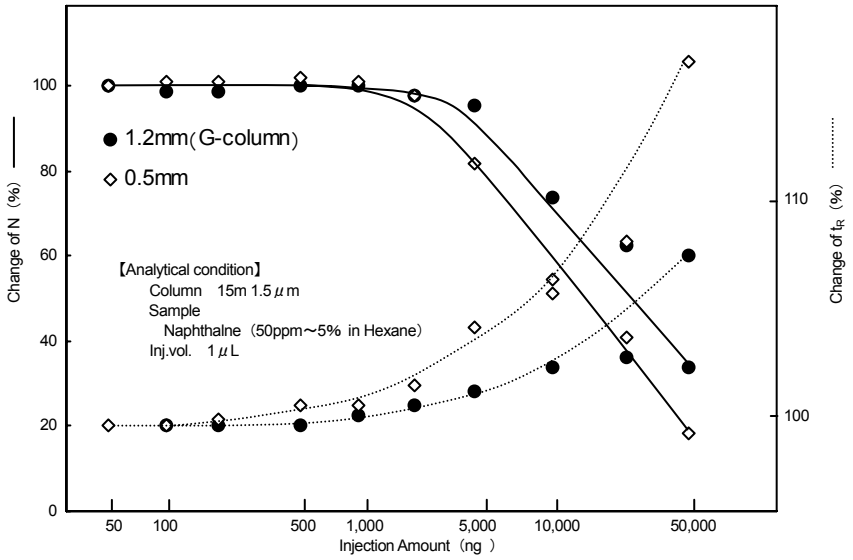
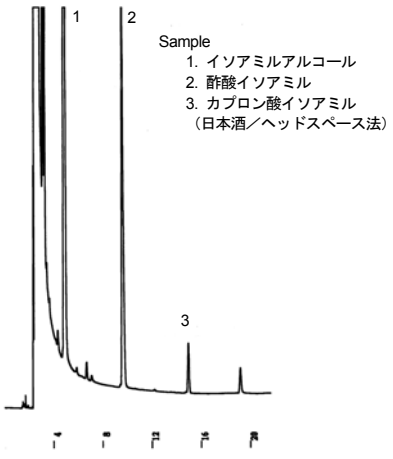


図 1-6　試料導入量に対する理論段数と保持時間

図 1-7 は G-column にてヘッドスペース法で 100μL のガス試料を全量注入して日本酒香気成分を分析したクロマトグラムです。

大口径で試料負荷量が大きい G-column は大量注入された成分は速やかにカラム内へ導入されるので主成分のピークの切れが良くなります。また高理論段数のため、微量成分はシャープなピークで検出されます。

このような全量注入による微量分析はキャピラリーカラムでは困難です。全量注入できる G-column が最も得意とする分析になります。



【Analytical condition】
Column G-100 40m 1μm
Column Temp. 50℃（5min）-3℃/min-90℃-1℃/min-110℃
Flow He 20mL/min
Inj.vol. 100μL
＊Agilent 6890N（FID）接続
＊リードキャピラリー内径 0.53mm 使用

図 1-7　ガス分析のクロマトグラム
（ヘッドスペース法／日本酒香気成分）

1.5　耐久性

液相が加熱によって気化し、カラムより徐々に流出する現象をブリーディングといいます。カラムの最高使用温度を越えて分析すると過剰なブリーディングが起こり、ベースラインが上昇します。パックドカラムのようにコーティングしただけの液相では過剰の加熱により容易に剥がれてしまいますが、化学結合した液相は熱安定性が高く、急激に剥がれることはありません。

図 1-8 は G-column での理論段数と保持時間の変化率を示したのもです。G-100 の最高使用温度は 280℃（Program Temp：320℃）ですが、ここではカラム温度を 350℃にして耐久性試験を行いました。G-column はガラス内面を不活性化処理膜で覆い、液相と化学結合しているので、過剰なブリーディングは起きず、その変化は緩やかです。このように G-column は長期間安定して使用できます。

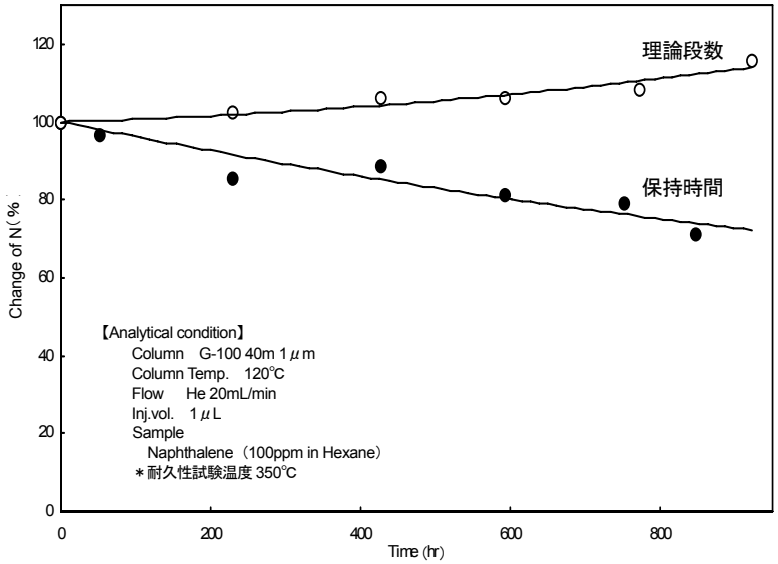


図 1-8　耐熱性試験による理論段数と保持時間の変化率

2. G-column の接続

2.1 G-column の組立

G-column は本体の両端にリードキャピラリーを接続し、このリードキャピラリーをガスクロマトグラフに取り付ける構造になります（図 2-1）。

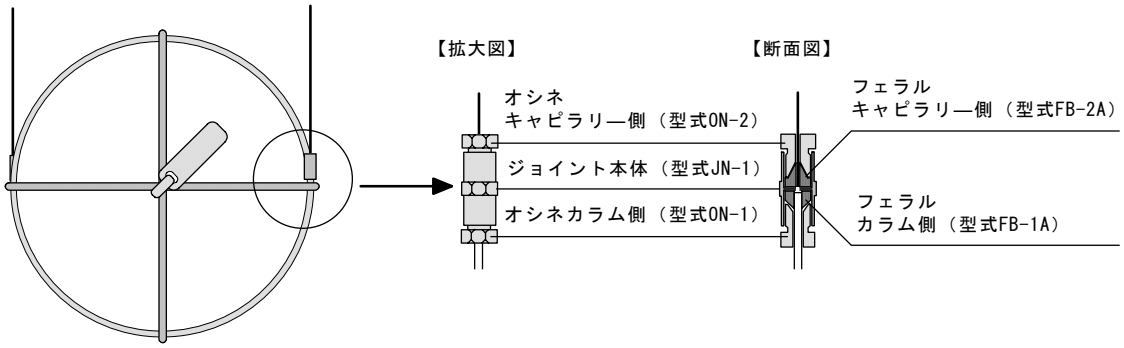
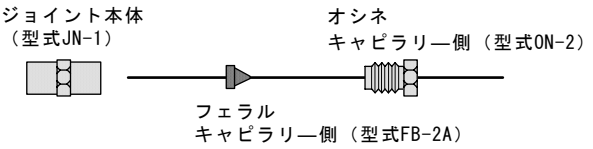


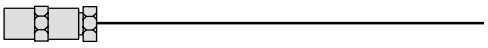
図 2-1　G-column 模式図と接続部拡大図

図 2-2 に接続部分の組立を示します。組立の際は無理な力を加えないように充分注意して下さい。オシネ、フェラルを通した後に G-column、リードキャピラリーの先端を正しく直角に整えます。フェラルに通す際にグラファイトの破片が中に入ったまま接続するとキャリアーガスの流れを妨げたり試料成分を吸着したりして分析に影響を及ぼします。カットする際は先の鋭いやすりやキャピラリーカッターで表面に切れ目を入れて両端を持ち軽く引っ張ります。拡大鏡で切り口を調べ直角できれいな断面になっているかどうかを確認します。

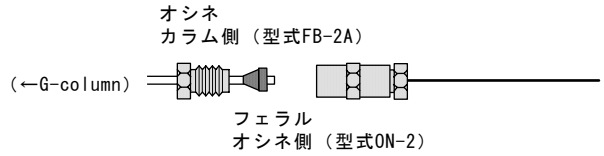
①オシネ、フェラルにリードキャピラリーを通し、ジョイント本体を手で接続します。



②付属のスパナで増し締めします。リードキャピラリーを引っ張って抜けない程度にスパナで増し締めします。



③G-column 側にオシネ、フェラルを通し、②のジョイント本体を手で接続します。



④G-column とジョイント部が回らない程度にスパナで固定します。

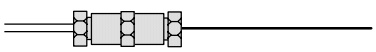


図 2-2　接続部組立図

2.2 ガスクロマトグラフへの接続

G-column はガスクロマトグラフのオーブンの壁面に触れないようにカラムハンガーを用いてオーブン中央に設置します。パックカラム用ガスクロマトグラフ、キャピラリーカラム専用ガスクロマトグラフを問わず、G-column が収まるオーブンならば、ほとんどのガスクロマトグラフで使用することができ、取り付け方法も簡単です。

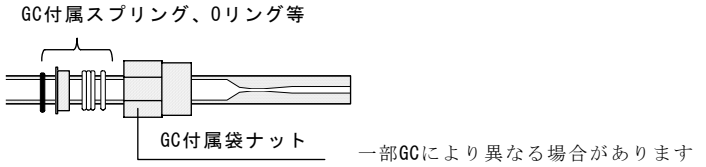
(1) パックドカラム用ガスクロマトグラフへの接続

ワンタッチインサート仕様またはステンレス製接続管仕様の 2 通りあります。

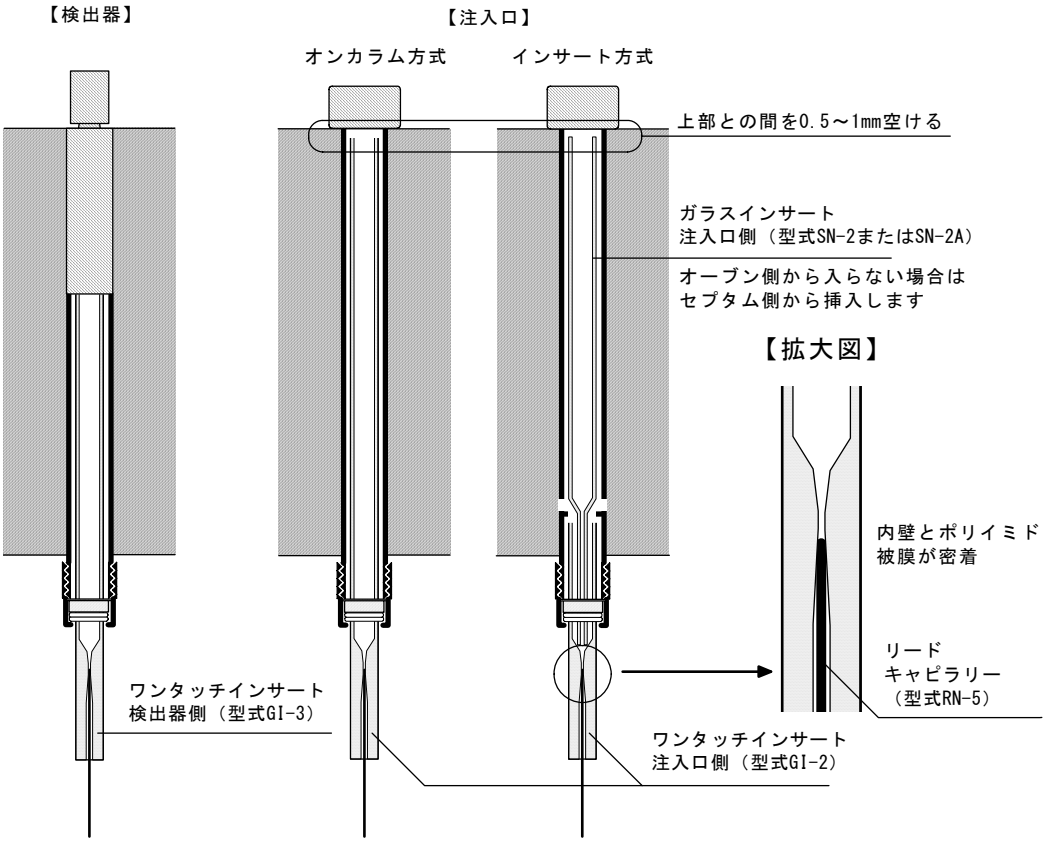
① ワンタッチインサート仕様（図 2-3）

リードキャピラリーをワンタッチインサートに挿し込むだけで、リードキャピラリーのポリイミド樹脂の被膜がパッキンの役割をし、ワンタッチインサートの内壁と密着します。

1. 注入口側ワンタッチインサートをオーブン側から注入口の上まで挿し込みます。
2. ガスクロマトグラフ付属のガラスパックドカラム接続用袋ナットで仮締めします。



3. 0.5～1mm 引き下げて上部との隙間を空けキャリアーガスの流路を確保します。袋ナットを増し締めして固定します。
4. 同様に検出器側を取り付けます。隙間を空けずに上まで挿し込みます。



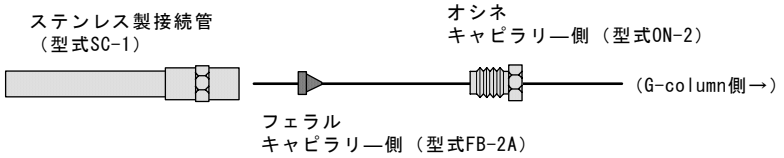
※ガスクロマトグラフの機種によっては形状が異なる場合があります

図 2-3　ワンタッチインサート仕様接続図（標準仕様）

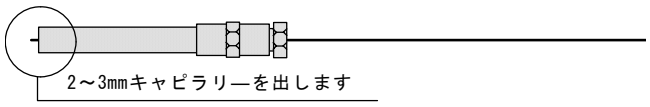
② ステンレス製接続管仕様（図 2-4）

ステンレス製接続管をネジ締めすることにより接続します。接続するガスクロマトグラフに合わせたステンレス製接続管やガラスインサート、フェラル等がセットされています。

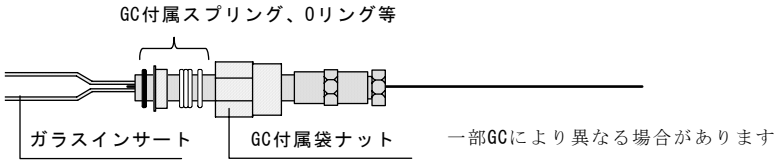
1. G-column に接続しているリードキャピラリーにオシネ、フェラル、注入口側ステンレス製接続管の順で通します。



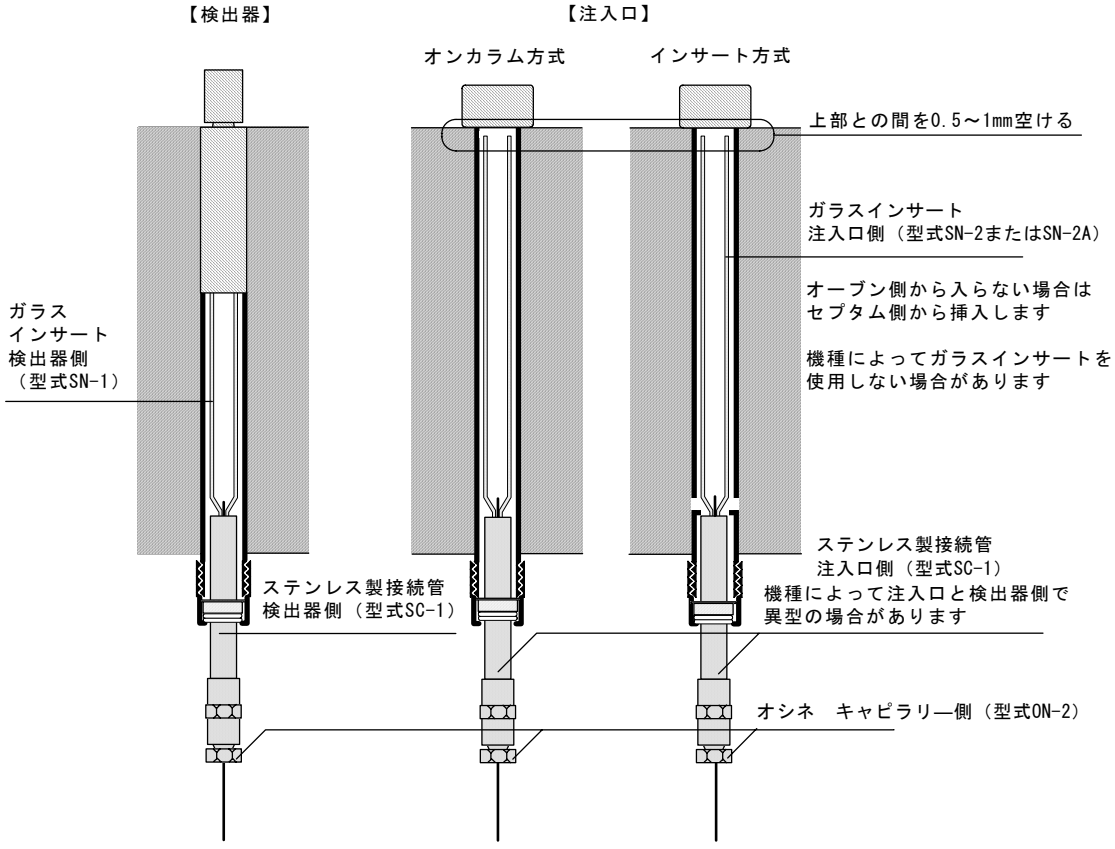
2. リードキャピラリーがステンレス製接続管から 2～3mm 出ている状態で付属のスパナで固定します。



3. 注入口側ガラスインサートを2.のリードキャピラリーに通してステンレス製接続管に挿し込みます。このままオーブン側から注入口の上まで挿し込み、ガスクロマトグラフ付属のガラスパックドカラム接続用袋ナットで仮締めします。



4. 0.5～1mm 引き下げて上部との隙間を空けキャリアーガスの流路を確保します。袋ナットを増し締めして固定します。
5. 同様に検出器側を取り付けます。隙間を空けずに上まで挿し込んで下さい。



※ガスクロマトグラフの機種によっては形状が異なる場合があります
※ガスクロマトグラフの機種によりガラスインサートを使用しない場合があります

図 2-4　ステンレス接続管仕様接続図（標準仕様）

（2）キャピラリーカラム専用ガスクロマトグラフへの接続

リードキャピラリーをガスクロマトグラフ付属のキャピラリーカラム接続用部品で直接接続します。試料注入方式をスプリットレスにします。G-column の性能を十分引き出すためにキャリアーガス流量が 10～20mL/min 確保できることが大切です。

3. G-column の選択

G-column に限らず分析対象に応じてカラムを選択することは、より良い分析結果を得るために必要なことです。試料の組成、カラムの使用温度範囲、参考データの有無、汎用性など考慮した上で、使用目的に合ったカラムを選択します。

目的成分と近接する成分がどの位分離しているかを示す数値として分離度があります。2 つの試料成分ピークの分離度 R（Resolution）は次の式で示されます。

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} \qquad \text{式 3-1}$$

t_R： ピーク 1、2 の保持時間 t_{R1}、t_{R2}（Retention time）但し $t_{R1} < t_{R2}$
W： ピーク 1、2 のピーク幅 W_1、W_2（Peak width）

このとき R=1.5 以上で 2 つのピークは完全に分離されていると認められます。実用上は R=1 であればほぼ定量に支障はありません。また理論段数 N（Number of theoretical plates）は以下に示されます。

$$N = 16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \qquad \text{式 3-2}$$

分離度を求める場合、近い位置に溶出するピークは $W_1=W_2$ とできます。式 3-1、3-2 より、

$$R = \frac{1}{4}\sqrt{N} \cdot \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k}{k+1}\right) \qquad \text{式 3-3}$$

α： 相対保持比 $\alpha = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0}$ t_0：非分配成分の保持時間
k： 分配比（Capacity factor）

分離度 R は N、α、k の関数であり、分離度を得るためにはこの各項について検討します。

3.1 液相の選択

原則として保持時間は各成分の沸点順になります。これに液相との相互作用が加わり保持時間が決定されます。液相を変えると各試料成分の保持時間 t_R は変化し、相対保持比 α 項が大きく変化します。カラムの選択で一番重要なパラメータは的確な液相の選択になります。相互作用には主に以下の因子があります。

水素結合
極性
π 電子相互作用

図 3-1 は 5 種類の G-column を長さ、膜厚、分析条件を同じにして同一の試料を分析したときのクロマトグラム、図 3-2 は各成分の液相の違いによる挙動をグラフに示したものです。各液相の組成と極性（表 1-1）と、試料の保持挙動の仕組みを理解することで最適分析条件を検討するための液相選択の手がかりとなります。

（1）水素結合

液相と試料との相互作用でもっとも強いのが「水素結合」です。液相のポリエチレングリコール末端の水酸基と試料成分の持つ水酸基の相互作用により保持が大きくなるのはその一例です。G-300 における 1-Octanol や 2,6-Dimethylphenol の保持が著しく大きいのはこのためです。

（2）極性

G-100 は無極性なので試料成分の保持時間は官能基の種類に依存せずほぼ沸点順になります。G-205、G-230、G-250、G-300 は順に微極性から強極性の液相になるので、保持時間には試料成分と液相との極性が関係してきます。

極性の類似した物質が混ざりやすいように、液相と極性の類似した試料成分は液相と混ざり合い強く保持され溶出は遅くなります。極性の異なる物質では混ざりにくので、液相と極性の非類似の試料成分は液相と混ざらずに保持が弱く溶出は早くなります。極性物質の 2,6-Dimethylphenol や

2,6-Dimethylaniline が液相の極性が強くなるほど保持が大きくなるのはこの理由があるからです。逆に無極性の Dodecane、Tridecane は液相の極性が強くなるほど保持が小さくなります。

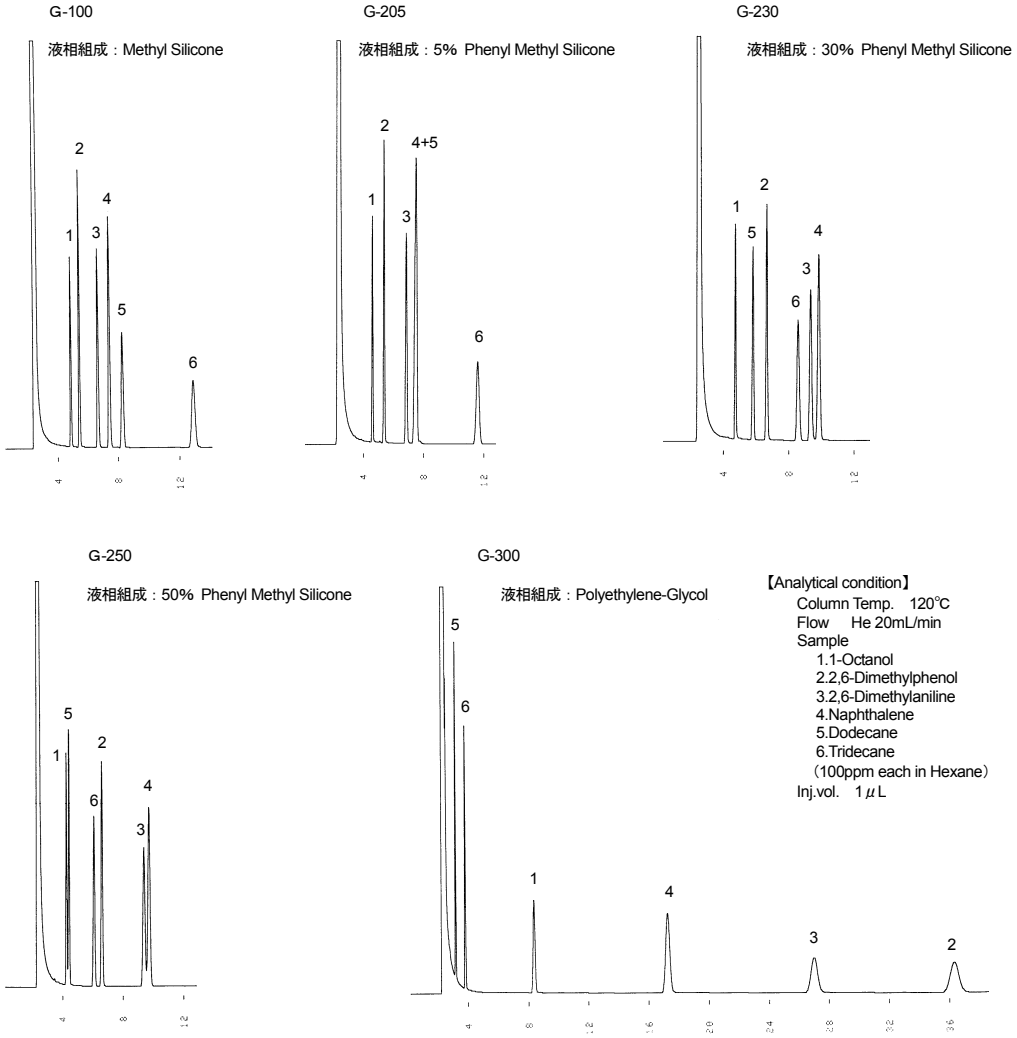


図 3-1　液相の違いによる保持時間の比較

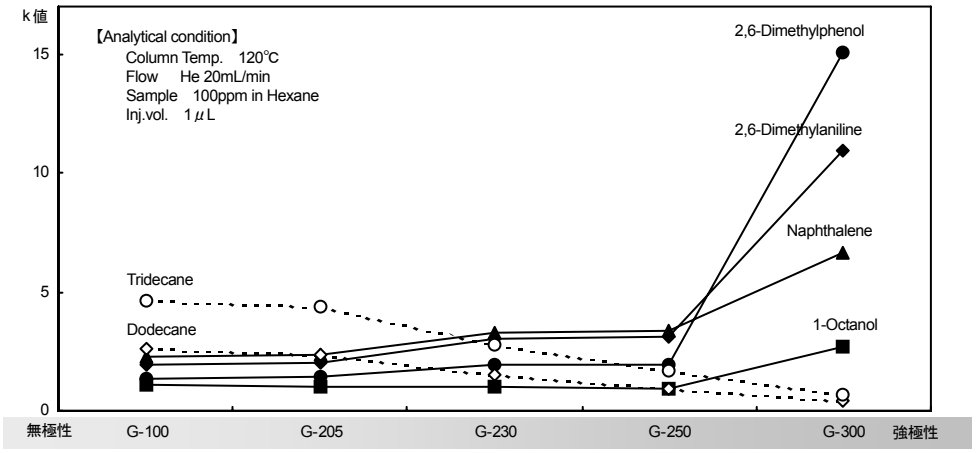


図 3-2　液相の違いによる試料成分の挙動

一般的な液相の極性を数値化したものに McReynold's Constant※4 があります。McReynold's

Constant を用いることにより液相の極性を数値として把握でき、液相の選択を定量的に行うことができます。このように液相と試料成分の極性の関係を理解しておくと保持挙動を予想することができるのです。

※4 McReynold's Constant＝McReynold's 定数。ある液相を用いて Benzene、1-Butanol、Nitropropane、Pyridine、2-Methyl-2-propanol、2-Octene の各保持指標を求め、次いで液相に Squalale を使用したときの各保持指標との差を求める。差の総和が McReynold's Constant であり、液相の極性を示す値として使われている。

(3) π電子相互作用

「π電子相互作用」とは、液相の芳香環と試料の芳香環が互いにπ電子を介した相互作用により芳香族を有する試料の保持が特異的に増大する現象のことです。G-205、G-230、G-250 は順に 5%、30%、50%のフェニル基を含む液相です。無極性物質の Naphthalene が極性物質の 2,6-Dimethylphenol や 2,6-Dimethylaniline と同じような挙動を示すのは、液相のフェニル基と Naphthalene とのπ電子相互作用によるものです。

(4) 液相の選択（まとめ）

一般には試料成分の極性と近い液相を選択します。無極性試料の分析には無極性の液相を選択します。未知試料を分析するときは、まず無極性カラムを用いて試料の沸点で分離を試みます。保持時間や各成分の分離状態及びピーク形状を確認し、最適な分析温度を導きます。沸点で区別できない試料（ほとんど同じ沸点の成分）には、液相を変えて検討すると一般に良い結果が得られます。また低極性の液相は高極性の液相よりも安定して長期間使用できます。

試料との相互作用を考慮しての液相の選択は、経験と文献調査が必須です。特にパックドカラムは数多くの液相の種類があるので分析条件決定に多大な時間を要します。G-column はパックドカラムに比較し高分離・低吸着性なので、多くの液相の種類を必要としません。数種類の液相の G-column があれば、ほとんどの分析で良い結果が得られます。また相当品での文献例は G-column でも参考となり条件決定に有効です。

3.2 長さの選択

(1) 長さと保持時間

図 3-3 は長さの違うカラムについて同条件で分析したときのクロマトグラムです。

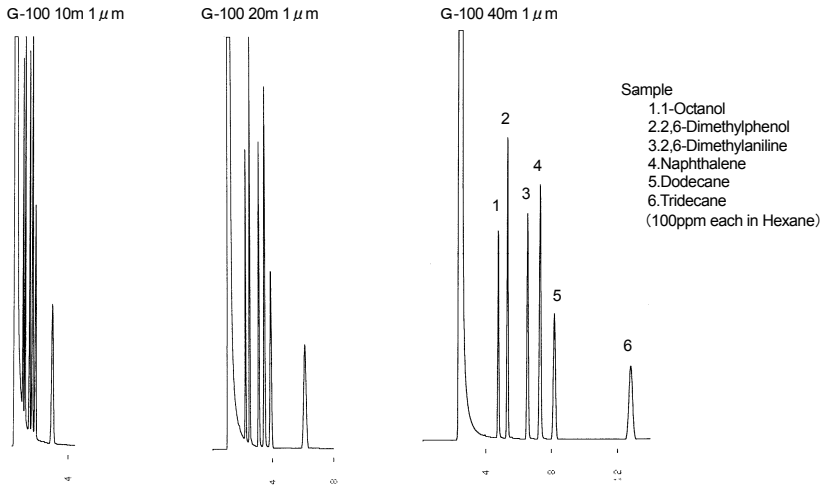


図 3-3 長さの違いによる保持時間の比較

非分配成分の保持時間 t_0 はカラム長さ L と次の式で示されます。

$$t_0 = \frac{L}{u}$$ 式 3-4

u： 線速度（cm/min）

ある試料の保持時間 t_R は次の式で示されます。

$$t_R = t_0 (k+1)$$ 式 3-5

k： 分配比（Capacity factor）

式 3-4、3-5 より、

$$t_R = \frac{L}{u}(k+1)$$ 式 3-6

この式より保持時間 t_R は長さ L に比例して大きくなることがわかります。

（2）長さと分離能

カラム長さに比例して理論段数は高くなります。

図 3-4 は同じ保持時間になるように分析温度を変えて分析した例です。カラムが長いほど高理論段数でシャープなピークが得られています。

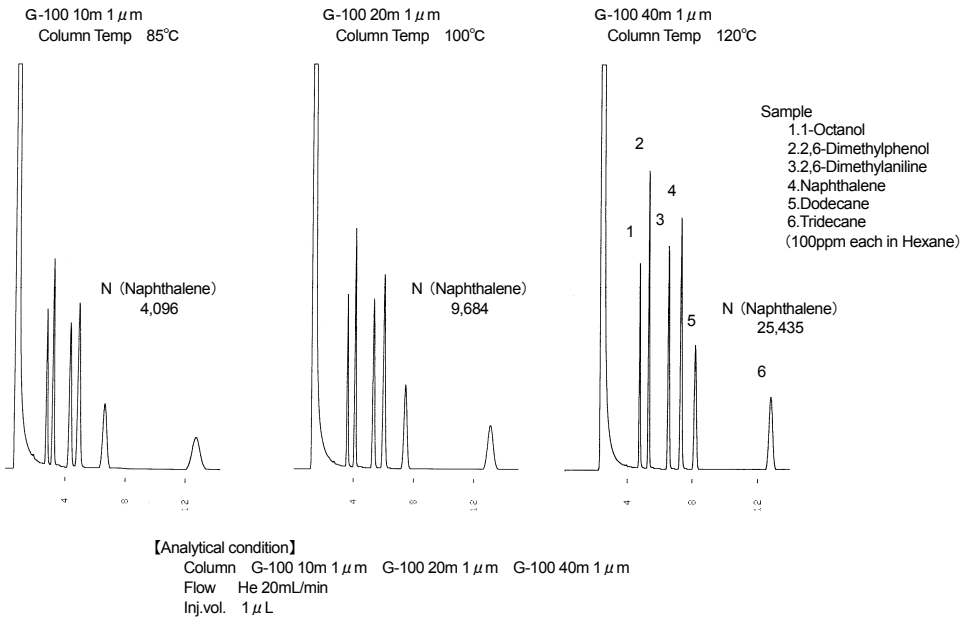


図 3-4　長さの違いによる理論段数の比較

ところで、パックドカラムは元々の理論段数が低くカラムが短いので、式 3-3 の理論段数 N 項の改善による分離度 R の向上は困難です。最適分析条件を決定するには液相の選択が不可欠で、このため液相の異なる多種類のカラムが必要となるのです。G-column は最長 40m と長く高理論段数が得られますが、分離度 R は理論段数の平方根に比例するので、2 倍の分離度を得るには 4 倍のカラム長さが必要になります。

図 3-5 はカラム長さの異なる G-300 で m-Xylene、p-Xylene の分析した例です。長さ 20m ではほとんど分離していませんが、長さが 2 倍の 40m ではピーク高さの約 50%のところまで分離できています。

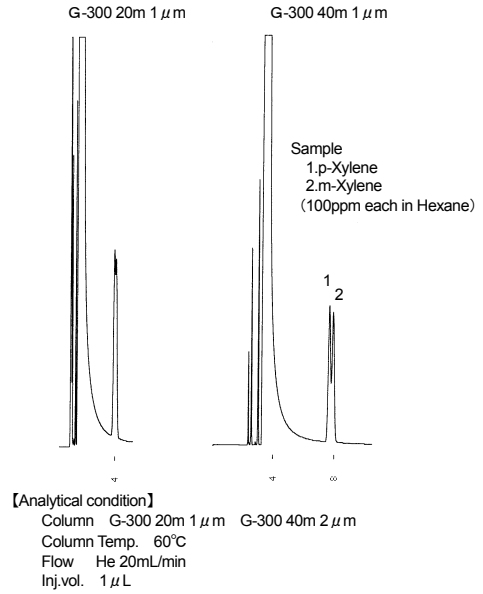


図 3-5 長さの違いによる分離能の比較（キシレン）

（3）カラム長さの選択法（まとめ）

カラムが長くなるほど分析時間は長くなります。保持時間とカラム長さはほぼ直線関係にあります。またカラムが長くなるほど理論段数が高くなり、シャープなピークになります。分離度を得ようとするならば、より長いカラムが必要となります。

分析条件を検討する場合、最初に長いカラム（40m）を使用した方が容易に決定できます。また複雑な組成の試料や特殊なアプリケーションの分析をする場合も 40m を選択します。

比較的簡単な組成の試料の分析、目的成分付近に妨害ピークが出ない場合や、目的成分と近接するピークとの分離度が充分ならば、短いカラム長さ（20m、10m）で充分です。ルーチン分析においては分析時間の短縮は重要であり、充分考慮に入れなければなりません。

3.3 膜厚の選択

（1）膜厚と保持時間

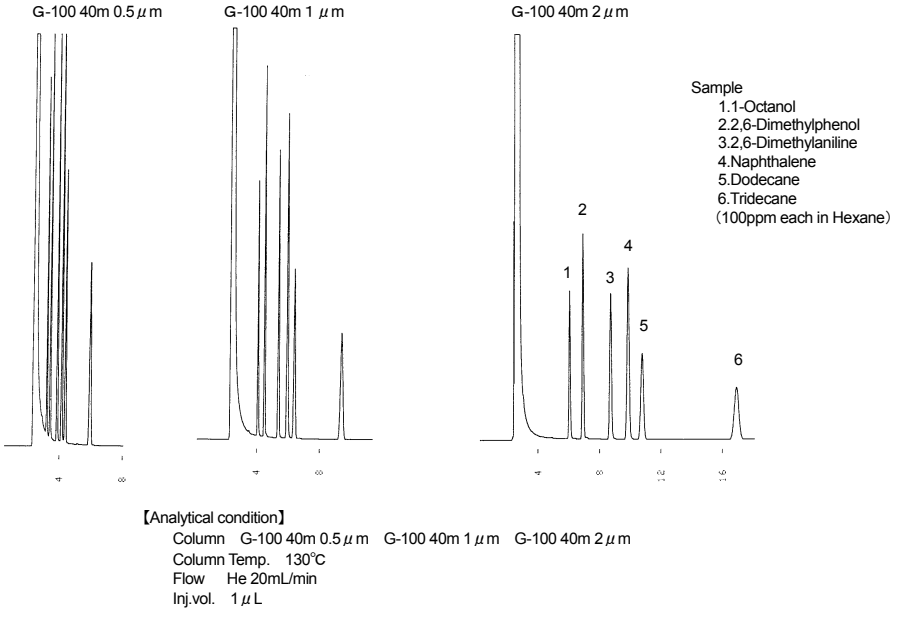


図 3-6 膜厚の違いによる保持時間の比較

図 3-6 は膜厚の異なる G-100 で、他の分析条件を同じにして同一の試料を分析したときのクロマトグラムです。図 3-7 は各成分の膜厚の違いによる挙動をグラフに示したものです。

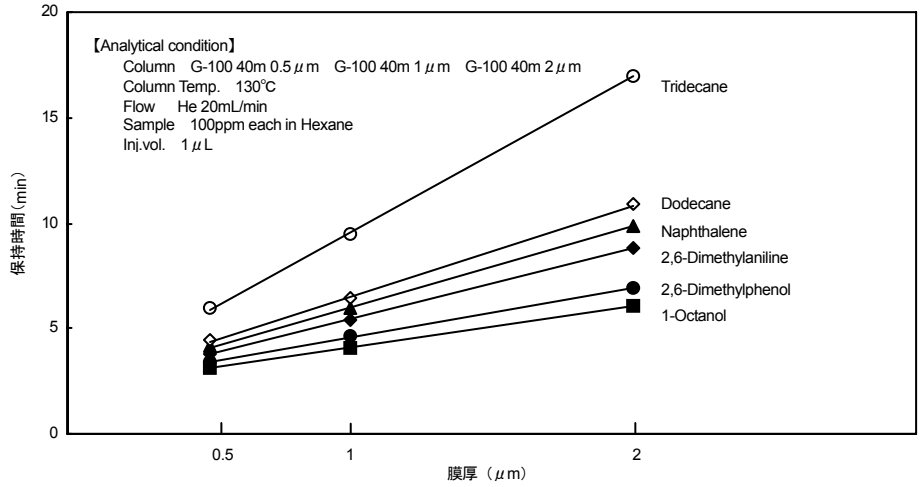


図 3-7　膜厚の違いによる試料成分の挙動

膜厚とカラム内径が保持に及ぼす影響を相比 β として表します。

$$\beta = \frac{r}{2Df} \qquad \text{式 3-7}$$

r：　カラム半径
Df：　カラム膜厚

また、分配係数 K は試料と液相及びカラム温度によって決まる定数です。

$$K = \frac{\text{液相中の試料濃度}}{\text{気相中の試料濃度}} = k\beta \qquad \text{式 3-8}$$

k：　分配比（Capacity factor）

式 3-7、3-8 より

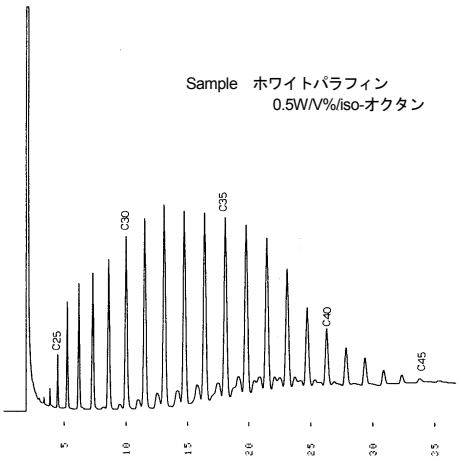
$$k = \frac{K \cdot 2Df}{r} \qquad \text{式 3-9}$$

式 3-5 と 3-9 より、保持時間 t_R は膜厚 Df に比例して大きくなることがわかります。

$$t_R = t_0\left(\frac{K \cdot 2Df}{r} + 1\right) \qquad \text{式 3-10}$$

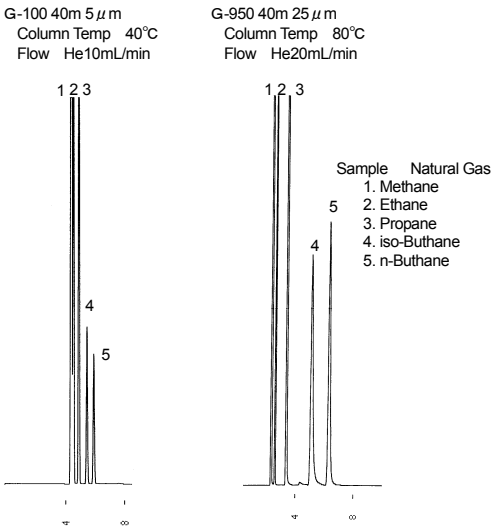
薄い膜厚のカラムは保持時間が小さいので、溶出に時間のかかる揮発性の低い高沸点化合物を分析するのに適しています。図 3-8 は膜厚 0.1μm を用いて高沸点化合物であるワックスを分析した例です。このような分析で厚い膜厚のカラムを用いると分析時間が長くなり、ピーク幅も広がってしまいます。

厚い膜厚のカラムは保持が大きいので、ガスや揮発性溶媒、低級炭化水素など、極めて揮発性の高い低沸点化合物分析する場合に適しています。図 3-9 は都市ガスを分析した例です。このような低沸点化合物の場合、膜厚 5μm を用いてカラム温度やキャリアーガス流量を最適条件にしても Methane と Ethane のベースライン分離はできません。G-column では、膜厚 25μm で吸着型の G-950 を用いると簡単に分析ができます。



【Analytical condition】
Column　G-205 40m 0.1 μm
Column Temp.　220℃-3℃/min-320℃
Flow　He 20mL/min
Inj.vol.　1 μL

図 3-8　高沸点化合物の分析（ワックスの分析）



【Analytical condition】
Column　G-100 40m 5 μm　G-950 40m 25 μm
Inj.vol.　5 μL

図 3-9　低沸点化合物の分析（都市ガス）

（2）膜厚と分離能

一般に中空のキャピラリーカラムの場合、理論段高 H は次の式で表されます。

$$H = \frac{B}{u} + (C_G + C_L) \cdot u \qquad \text{式 3-11}$$

H：　HETP：Height equivalent to a theoretical plate　H=L／N　L：カラム長さ
B：　長さ方向に沿った分子拡散の定数
u：　線速度（cm/min）

C_L：　液相中の物質移動の抵抗　$C_L = \dfrac{2k \cdot Df^2}{3(1+k) \cdot D_L}$　D_L：液相中の試料の拡散定数

C_G：　気相中の物質移動の抵抗　$C_G = \dfrac{2r^2 \cdot (1+6k+11k^2)}{24D_G \cdot (1+k)^2}$　D_G：気相中の試料の拡散定数

C_L は Df の二乗に比例しているので、膜厚が厚ければ H が大きい（カラム効率が悪い）ということになり、理論段数は小さくなります。但し、分離度は H の値だけで決まるのではなく、他の要素も関与するので単純ではありません。

（3）膜厚と試料負荷量

試料負荷量は液相量に比例して大きくなるので、試料負荷量は膜厚が厚いほど大きくなります。図 3-10 は Naphthalene を 50ng/μL 注入したときの理論段数を 100%として各濃度での変化率を示しました。

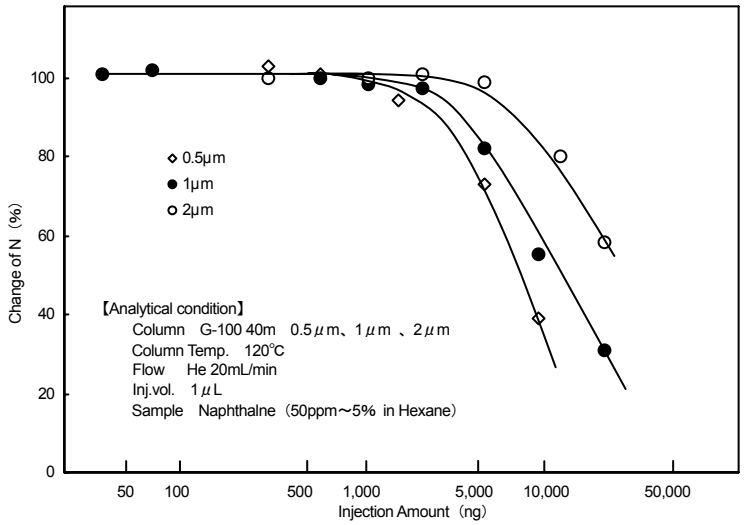


図 3-10　膜厚の違いによる試料導入量と理論段数、保持時間の変化率

図 3-11 は､膜厚の異なるカラムを用いてスチレンモノマーの不純物が同じ保持時間に溶出するようにカラム温度を変えて分析した例です。膜厚 1μm ではオーバーロードを起こしているため分離が悪くなりますが、膜厚 2μm では主成分の前後に溶出する不純物ピークが分離しています。この場合注入量を少なくすると改善できます。

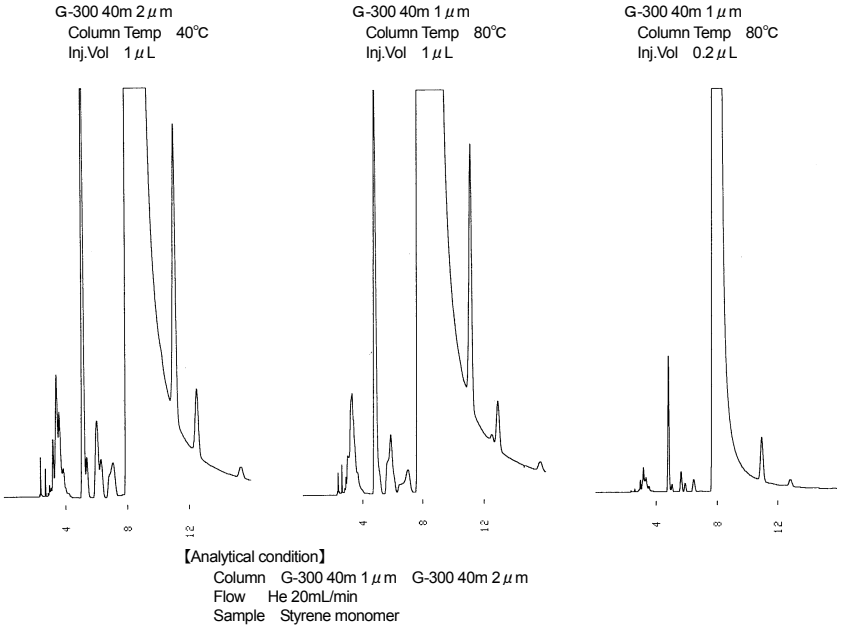


図 3-11　膜厚の違いによる比較クロマトグラム（スチレンモノマー）

（4）膜厚の選択（まとめ）

G-column では高沸点化合物の分析には薄い膜厚（0.1μm、0.5μm）のカラム、低沸点化合物の分析には厚い膜厚（3μm、5μm）のカラムが適しています。中程度の沸点化合物や未知試料では標準の膜厚 1μm を用います。

主成分の近くに溶出する微量成分の分析や、高濃度成分の分析には試料負荷量の多い厚い膜厚のカラム、広い温度範囲で昇温分析を行なう場合は高温域でのベースラインの上昇が少ない薄い膜厚のカラムが適しています。分析対象によって適した膜厚を選択することで再現性の良い結果が得られます。注入量に合わせて膜厚を選択すること、逆に膜厚に合った注入量を変更することは正確な分析結果を得るためにも必要なことです。

4. G-column での分析

4.1 キャリアーガスの選択

キャリアーガスには窒素とヘリウムが用いられます。カラム効率に対するキャリアーガス線速度の関係は Van Deemter 曲線※5 によって表されます。ヘリウムは窒素に比較して、幅広い流量の範囲で高い理論段数が得られます。これは窒素中の試料の拡散定数がヘリウムより小さくなるためです。ヘリウムをキャリアーガスとして使用すると、窒素を使用したときよりも理論段数は高くなります。

図 4-1 はヘリウム及び窒素における理論段数を比較したものです。G-column は窒素を使うこともできますが、ヘリウムを用いることで、より広い流量範囲で高い分離能を得ることができます。例えば流量 20mL/min ではヘリウムは窒素より約 2 倍以上の理論段数が得られます。

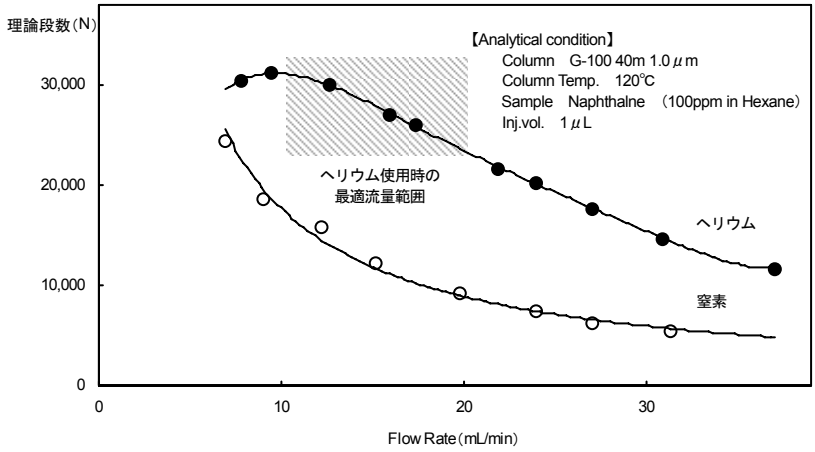


図 4-1 キャリアーガスの種類による理論段数の変化

図 4-2 はキャリアーガスを変えて分離向上した例です。

高分離を必要とする分析ではキャリアーガスにヘリウムを選択することをお勧めします。またキャリアーガスに酸素が含まれていると液相劣化の原因にもなります。高純度のガスをお使いください。より高純度のキャリアーガスを使用すればカラムの寿命を最大限に延ばすことができます。(JIS K 0114:2000 ではガスの純度を 99.99%以上としています。但し ECD や GC/MS ではこの限りではありません)

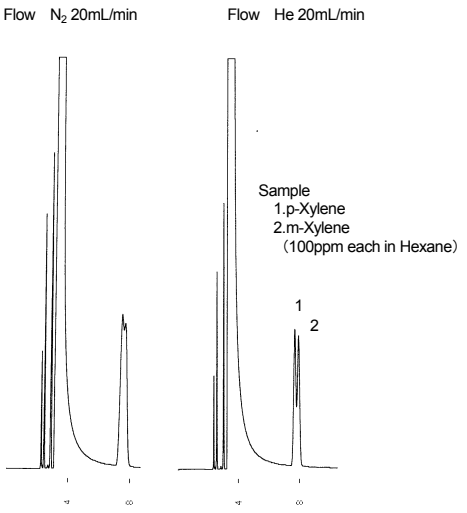


図 4-2 キャリアーの種類による比較(キシレン)

※5 Van Deemter 曲線＝平均線速度に対する理論段高を表したもの。この曲線ではそのカラムで最も高い効率が得られる最適線速度があることがわかり、この最適速度で使用すると分離は最も良くなる。この曲線は式 3-11 で示される。

4.2　キャリアーガス流量の測定と設定

（1）キャリアーガス流量の測定

再現性の良い分析結果を得るには実際の流量を算出することです。非分配成分の保持時間を測定してキャリアーガス流量（容積流量:mL/min）を算出するには、カラム内容積Ｖより、

$$V = \pi r^2 \cdot L \qquad \text{式 4-1}$$

r：カラム半径
L：カラム長さ

式 3-8 の平均線速度を流量で示すと、非分配成分の保持時間 t_0 において、

$$V = f \cdot t_0 \qquad \text{式 4-2}$$

f：キャリアーガス流量

式 4-1、4-2 から、

$$f = \frac{V}{t_0} = \frac{\pi r^2 \cdot L}{t_0} \qquad \text{式 4-3}$$

非分配成分としてメタンを数μL 注入し、溶出時間 t を測定します。このとき得られた t を式 4-3 に代入します。G-column で長さ 40m の場合、内径 1.2mm（半径 0.6mm）なので、

$$f = \frac{\pi \times (0.06)^2 \times (40 \times 100)}{t} = \frac{45.2}{t}$$

例えば、メタンの保持時間　2.26 分（十進法）のとき、

$$f = \frac{45.2}{2.26} = 20.0(\text{mL/min})$$

メタンの保持時間 4.52 分（十進法）のとき、

$$f = \frac{45.2}{4.52} = 10.0(\text{mL/min})$$

この測定法では、メタンを保持しないことが原則となります。メタンは沸点が低く通常の使用では保持しませんが、高膜厚でカラム温度が低い場合や G-950 はメタンを保持するので注意が必要です。得られたピークがテーリングしていれば取り付け不良であることを示しています。接続部分の取り付け具合を確認して鋭いピークが得られるようにします。

（2）キャリアーガス流量の設定

G-column での理論段数はヘリウムで 10mL/min 付近で最大となります。

図 4-3 では m、p-Xylene で流量を変えて比較しました。m-Xylene において流量 20mL/min では理論段数 N=18000 であるのに対し、11mL/min では N=20000 で理論段数が向上していますが、分析時間は 8 分から 14 分へと長くなります。最適流量にすれば高理論段数を得ることができますが、分析時間は長くなります。

分析時間と分離状態を考慮し、最適な流量を設定することが必要です。定圧流量調整するガスクロマトグラフの場合、昇温分析ではキャリアーガスの粘度の変化により実際の流量が変わるので注意が必要です。

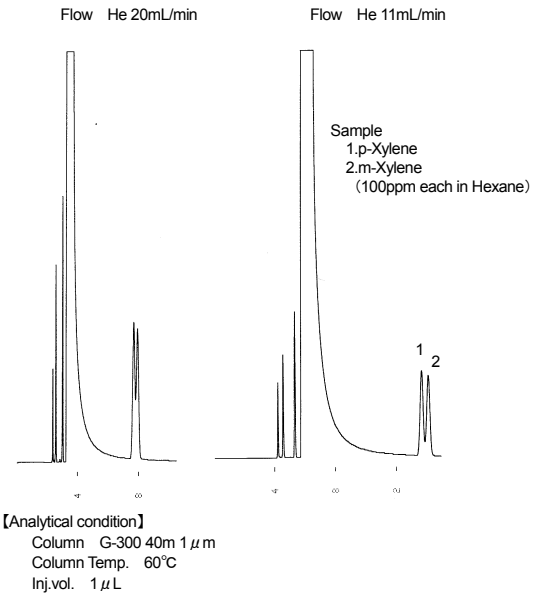


図 4-3　キャリアーガス流量の違いによる理論段数の比較
（キシレン）

4.3 注入量

極微量分析では目的成分のピーク面積を得るために大量の試料を注入する必要があります。このようなとき注入口で気化した試料がカラム内に入るのに時間を要するためにピーク幅が広がり理論段数が低下します。G-column ではカラムへの試料導入をスムーズにするためにリードキャピラリーを標準（内径 0.25mm）から 0.32mm または 0.53mm に変更することをお勧めします。

図 4-4 は 100ppm の C_{10}～C_{13} で注入量を変えて分析したときの理論段数の変化率を示しました。注入量が多くなれば試料がカラム内に導入されるのに時間を要するので、早く溶出する成分のピーク形状に影響を及ぼし理論段数が低くなります。溶出の遅い成分、すなわち k 値（Capacity factor）が大きい成分ほど注入量が増えても理論段数はあまり変化しません。大量注入による定量分析では目的成分の保持を大きくしてシャープなピークで得られるようにします。

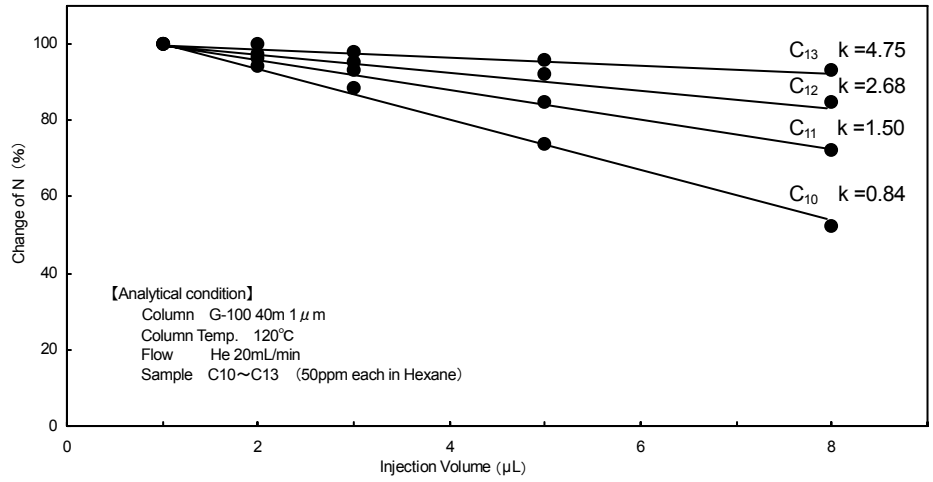


図 4-4　保持の異なる成分の注入量と理論段数の変化率

試料が早くカラム内に導入されるよう流量を上げたときの効果を図 4-5 に示しました。0.5μL と 8μL 注入したときの理論段数を比較、N（8μL）／N（0.5μL）の値が 1 に近いほど大量注入による理論段数の低下の影響がないと言えます。

流量を上げることで大量注入による理論段数の低下率は抑えることができます。しかし最適流量以上に流量を上げると理論段数が低下します（図 4-1）。各ピークがブロードになり感度が低下するので注意が必要です。

また分析温度を高くすると試料負荷量が大きくなるので分析温度の検討も有効です。

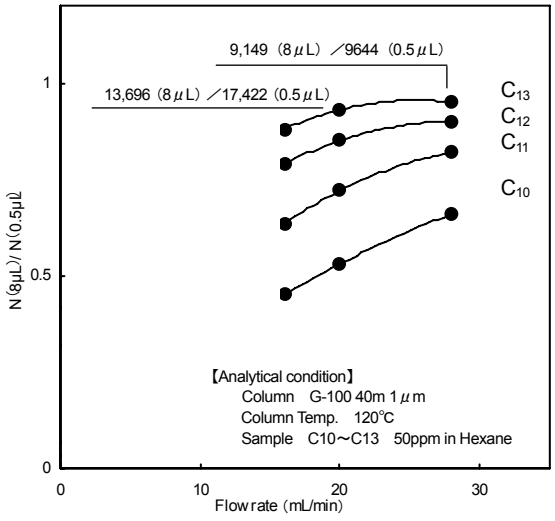


図 4-5　キャリアーガス流量による理論段数の変化率

4.4 カラム温度

温度設定には昇温分析法と恒温分析法があります。一定なカラム温度で分析する恒温分析の方が簡単で再現性が良いですが、様々な沸点を持つ試料を含む一斉分析では、カラム温度を徐々に上げていく昇温分析でなければできないことがほとんどです。温度条件決定には昇温分析の結果から恒温分析におけるカラム温度を設定する方法が簡単です。

1. 分析試料をやや高濃度（1000～2000ppm）で準備します。
2. 分析試料の沸点より低い温度(まったく情報がない場合は40～50℃付近)から5～10℃/minで昇温、最高使用温度以下で試料成分が全て溶出することを確認します。カラム内に試料が残留しないことが重要です。
3. 試料が溶出する温度を恒温分析の温度とすると、多くの場合良い結果が得られます。

図 4-6 は G-250 を用いた例です。試料が溶出し始めるのは約 8 分、その時のカラム温度は 130℃です。この 130℃を恒温分析のカラム温度とします。このカラム温度で分析すると主溶媒ピークと目的成分が重なる危険が考えられますので、これを避けるために 130℃より 10～20℃低く設定します。

この場合 120℃を恒温分析での条件にしました。さらに分離度を得ながら分析時間を短縮したければ、カラム初期温度を下げてから昇温するような設定が必要になります。

各ピークの分離の状態と分析時間を考慮して最適なカラム温度とその方法を選択しますが、まずカラム温度は注入した試料が揮発する温度でなければなりません。

カラムを安定した性能で長く使用するためにはできるだけ低温で分析し、不必要な高温条件での分析は避けるべきです。

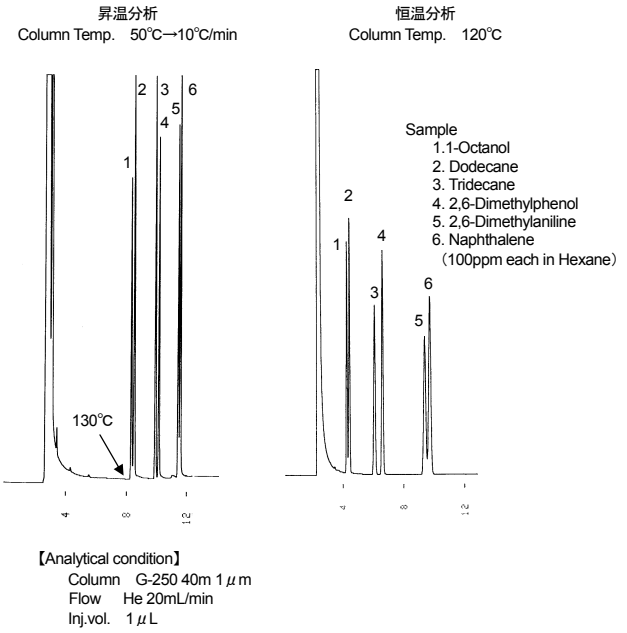


図 4-6 昇温分析と恒温分析のクロマトグラム（G-250）

4.5 コンディショニング

コンディショニングとは、液相内に残留している吸着物質を除去し液相を活性化させることでカラムをより良い状態にすることです。

G-column はコンディショニングして出荷されますが、カラムの性能を発揮させ、再現性の良い分析結果を得るためには、新品のカラムでもコンディショニングが必要です。

1. ガスクロマトグラフとの接続部、リードキャピラリーと G-column のジョイント部に緩みや詰まりがないことを確認します。
2. キャリアーガスが流路をスムーズに流れていることを確認し、室温の状態でキャリアーガスを 10～20mL/min で 20～30 分間流し、カラム内を充分置換します。
3. 初期温度を 40℃に設定し、15 分間安定させた後、分析温度に対し＋20～30℃、または最高使用温度まで 5～10℃/min で昇温、60 分間程度放置します。
4. 温度を下げて終了です。

30～60 分間コンディショニングをすれば通常の感度でのベースラインは安定してきます。90 分以上行なっても安定しないようならば液相劣化によるブリーディングやガスクロマトグラフの汚染等の異状が考えられます。コンディショニングをするときベースラインを確認すると異状を早期に見つけることができます。高感度で微量分析を行なう場合にはコンディショニング時間を延ばすことによって良い結果が得られます。

また、キャリアーガスが流れない状態でカラム温度を上げると液相は急激に劣化します。特に極性のある液相への影響は無極性の液相よりも大きく、わずかな時間でも劣化して使用できなくなります。

4.6 保管

分析終了後はコンディショニングを充分に行ない、試料がカラム内に残留しないようにします。カラム内を完全にキャリアーガス置換し、カラム温度を下げてからガスクロマトグラフから取り出します。

長期間使用しない場合は、保管状態での空気や汚染物質の混入に充分注意してください。G-column の液相は化学結合型で安定ですが、空気や汚染物質の混入や温度変化により、経時劣化が生じることがあります。G-300 は室温でも酸素による劣化が起こるので保管には充分注意が必要です。

リードキャピラリーと G-column がしっかり接続されていて短期間であれば、そのまま保管しても問題ありませんが、一週間以上ならばリードキャピラリーにセプタム片などで栓をして両端を密閉してください。

保管後に使用する場合は室温でのキャリアーガス置換を充分に行なってから昇温してください。

5. G-column の使用上の注意

5.1 カラム別の注意

（1）G-300

一般に極性の低い液相よりも極性の高い液相の方が熱安定性は低く、最高使用温度も低くなります。強極性の G-300 はポリエチレングリコール（PEG）相当の液相をコーティングしています。熱劣化と酸素劣化のしやすい液相です。劣化が進むと茶色に変色し、最終的には液滴状になります。使用の際には以下のことに注意してください。

- 酸素の含まれない高純度のキャリアーガスを使用してください。酸素が含まれる恐れがある場合は酸素トラップなどで酸素を除去します。
- 一般にポリエチレングリコールは 60℃付近から酸素と反応すると言われています。室温でカラム内をキャリアーガスに置換してからカラム温度を上げてください。

（2）G-950

G-950 は吸着型で 25μm の厚い膜厚のカラムです。そのためベースラインが安定しにくいことがあります。このような場合はコンディショニング時間を延長することで改善します。特に高感度分析に使用する際は充分行なってください。

（3）膜厚 5μm（G-100、G-205）

液相量が多く、同じ液相でも最高使用温度が他の膜厚と異なります。G-950 と同様、ベースラインが安定しないときはコンディショニング時間を延長することで改善します。特に高感度分析に使用する際は充分行なってください。

（4）GC/MS での分析

GC/MS に接続する際、真空度の保たれない場合があります。これは接続部からのリークが原因であると考えられますので、接続部の増し締めをしてください。リードキャピラリー側のフェラルを肉厚（FB-4A）に交換するのも有効です。

（5）カラムを長持ちさせるために

試料中に不揮発成分等のカラム劣化の原因となる成分が含まれている場合、汚染の恐れがあります。リードキャピラリーや接続部品の汚れは、ベースラインの不安定、ノイズの発生、カラムの汚染などの原因となります。定期的に溶媒などで洗浄してください。G-column 本体の溶媒洗浄をすると元の性能に戻らない場合がありますので、絶対におやめください。試料の残留が考えられる場合はコンディショニングによる除去を行なってください。または G-column 本体の注入口側を 1～2 巻切り取ることで元の性能に戻る場合があります。

これらの汚染を防止するためにガードカラムの使用をお勧めします。分析カラムと同じ液相のガードカラムをお使いください。

5.2 トラブル対策

一番多いのが G-column とリードキャピラリーとの接続不良です。「2.1　G-column の組立」と併せて以下の項目に注意してください。

- フェラルが変形していませんか。接続部を強く締め過ぎるとフェラルが変形しリードキャピラリーの先端をつぶしてしまいます。繰り返し使用することでフェラルが割れることがあります。このような場合は交換してください。
- リードキャピラリーと G-column の先端は垂直に整っていますか。中にフェラルのカスなどの異物はないですか。
- カラムやリードキャピラリーは途中で折れてはいませんか。

(1) ベースラインが安定しない

チェック 1　カラムの確認

- G-column とリードキャピラリーとの接続不良。流路に漏れがある場合があります。
- コンディショニング不足。最高温度での時間を延長します。
- カラムの汚染。コンディショニングをして残留物を除去します。
- 液相の劣化。ブリーディングが起きています。カラムを交換してください。

チェック 2　接続部品

- 接続部品の汚染。ワンタッチインサートやガラスインサートが汚れていませんか。またはセプタム片などの異物が入っていませんか。溶媒で洗浄または交換してください。

チェック 3　機器の確認

- 検出器の汚染。取扱説明書に従い交換または洗浄します。
- 電気系統の不良。コネクタはきちんと接続していますか。タコ足配線などでノイズを拾っていないか確認します。
- 分析に合った感度に設定していますか。高感度に設定し過ぎてはいませんか。

(2) ピークが全く出ない

チェック 1　カラムの確認

- G-column とリードキャピラリーとの接続不良。流路に漏れがある場合があります。

チェック 2　接続部品

- ワンタッチインサートとの接続不良。リードキャピラリーのポリイミド樹脂が焼け付いて被膜が残って、リードキャピラリーが外れていませんか。ワンタッチインサート内に入ったセプタム片でも流路が詰まってしまうこともあります。付属のワイヤーで取り出す、溶媒で洗浄または交換してください。

チェック 3　機器の確認

- 検出器の異状。検出器の炎はついていますか。
- 電気系統の不良。コネクタはきちんと接続していますか。
- 試料濃度に合った感度に設定していますか。
- 温度設定。注入口、検出器、カラム温度は適切ですか。
- 流量設定。極めて少ない流量に設定されていませんか。またはセプタムからキャリアーガスが漏れてはいませんか。

チェック 4　その他

- シリンジ先が詰まるなどしていませんか。きちんと試料は導入されていますか。

(3) ピークの異常（テーリング）

チェック 1　カラムの確認

- G-column とリードキャピラリーとの接続不良。流路に漏れがある場合があります。
- カラムの汚染。残留した試料へ吸着しています。コンディショニングをして残留物を除去します。

チェック 2　接続部品

- ワンタッチインサートとの接続不良。
- 異物の混入による吸着。洗浄または交換します。

チェック 3　機器の確認

- 温度設定。注入口、検出器、カラム温度は適切ですか。低過ぎてはいませんか。
- 流量設定。極めて少ない流量に設定されていませんか。またはセプタムからキャリアーガスが漏れてはいませんか。

チェック 4　その他

- 試料の過負荷。注入量を少なくします。
- 注入方法の確認。ゆっくり注入していませんか。

（4）ピークの異常（ゴーストピーク）

チェック１　カラムの確認

- カラム内の汚染。コンディショニングにより除去します。
- 前の分析での成分の残留。適切な分析時間とカラム温度にします。

チェック２　接続部品

- 接続部品の汚染。溶媒で洗浄または交換してください。

チェック３　機器の確認

- セプタムからのブリード。耐熱性のローブリードに交換します。

チェック４　その他

- シリンジの汚染。洗浄します。

参考文献

キャピラリーガスクロマトグラフィー　　社団法人日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会 編
ガスクロマトグラフィー　　荒木峻 著
JIS K 0114:2000 ガスクロマトグラフ分析通則

G-column を上手に使うために

2005 年 5 月 20 日　一部改訂 2011 年 3 月 11 日

CERI 一般財団法人 化学物質評価研究機構
Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan
東京事業所　　クロマト技術部

〒345-0043　埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地
TEL　0480-37-2601　　FAX　0480-37-2521
e-mail　chromato@ceri.jp

機構ホームページ http://www.cerij.or.jp